

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-319588

(43)Date of publication of application : 21.11.2000

(51)Int.Cl.

C09D183/04  
C09D 5/32  
H01J 9/22  
H01J 29/28

(21)Application number : 11-127933

(71)Applicant : SONY CORP  
SUMITOMO OSAKA CEMENT CO  
LTD

(22)Date of filing : 10.05.1999

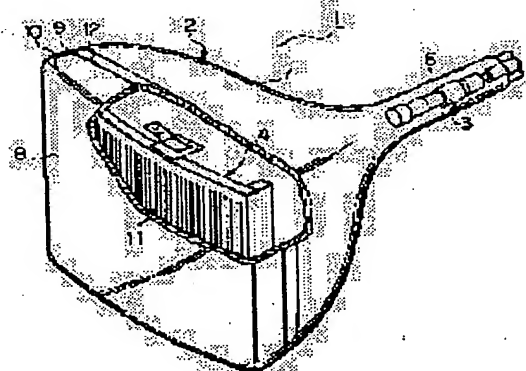
(72)Inventor : MORI MASATOSHI  
YOSHIDA AKIHIKO  
IBARAKI KIMIYO  
KIMATA HITOSHI  
METSUGI YASUTADA  
ABE SHUNICHI  
WAKABAYASHI ATSUMI

## (54) PAINT FOR HEAT ABSORBING FILM, HEAT ABSORBING FILM AND COLOR CATHODE-RAY TUBE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a paint for heat absorbing film which forms a heat absorbing film having satisfactory adhesivity to conductive reflection film, and as the result suppressing color blur and difference of color purity and preventing crack and separation of the film from a coating surface and a heat absorbing film and a color cathode-ray tube obtained from the paint.

**SOLUTION:** This paint is used for heat absorbing film formed on a conductive reflection film formed on a fluorescent screen 11 installed on a panel 10 in a color cathode-ray tube 1. The paint comprises a black pigment having 10-200 nm of particle size and a compound or a hydrolyzate therefrom expressed by  $\text{Si}(\text{OR}_1)_n\text{R}_2\text{m}$  ( $n+m=4$ ,  $n$  is 1-4,  $m$  is 0-3,  $\text{R}_1$  and  $\text{R}_2$  are each an alkyl, alkenyl or aryl group).



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(43)公開日 平成12年11月21日(2000.11.21)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	4 J 0 3 8
5/32		5/32	5 C 0 2 8
H 0 1 J 9/22		H 0 1 J 9/22	A 5 C 0 3 6
29/28		29/28	

審査請求 未請求 請求項の数25 O.L. (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平11-127933	(71)出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22)出願日	平成11年5月10日(1999.5.10)	(71)出願人	000183266 住友大阪セメント株式会社 東京都千代田区神田美土代町1番地
		(72)発明者	森 政俊 愛知県稲沢市大矢町茨島30番地 ソニー稲 沢株式会社内
		(74)代理人	100086298 弁理士 船橋 國則

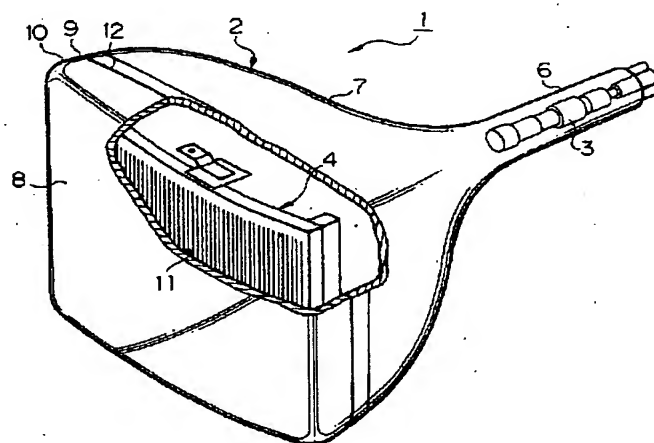
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱吸収膜用塗料、熱吸収膜およびカラー陰極線管

(57) 【要約】

【課題】 導電反射膜との良好な結着性を有し、これにより色ズレや色純度のばらつきを抑えさらにクラックや被塗布面からの浮きを防止した熱吸収膜を形成するための塗料と、この塗料から得られる熱吸収膜、およびこの熱吸収膜を備えたカラー陰極線管とを提供が望まれている。

【解決手段】 カラー陰極線管においてそのパネルの内面の蛍光面上に形成された導電反射膜の上に設けられる熱吸収膜用の塗料である。粒径が10nm以上、200nm以下である黒色顔料と、 $\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_m$ （ただし、 $n+m=4$ 、 $n=1\sim 4$ 、 $m=0\sim 3$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ はアルキル基又はアルケニル基又はアリール基）で示される化合物あるいはその加水分解物とを含有してなる。また、この熱吸収膜用塗料からなる熱吸収膜、およびこの熱吸収膜を備えたカラー陰極線管。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カラー陰極線管においてそのパネルの内面の蛍光面上に形成された導電反射膜の上に設けられる熱吸収膜用の塗料であって、

粒径が10nm以上、2000nm以下である黑色顔料と、 $\text{Si}(\text{OR}1)_n\text{R}2_m$ （ただし、 $n+m=4$ 、 $n=1\sim4$ 、 $m=0\sim3$ 、 $\text{R}1$ 、 $\text{R}2$ はアルキル基又はアルケニル基又はアリール基）で示される化合物あるいはその加水分解物とを含有してなることを特徴とする熱吸収膜用塗料。

【請求項2】 前記黑色顔料が、グラファイト微粒子であることを特徴とする請求項1記載の熱吸収膜用塗料。

【請求項3】 前記黑色顔料が、 $\text{C}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ のうちの1つあるいは2つ以上の元素を含んでなることを特徴とする請求項1記載の熱吸収膜用塗料。

【請求項4】 前記黑色顔料が、マンガン化合物及び／又はクロム化合物を含有してなることを特徴とする請求項1記載の熱吸収膜用塗料。

【請求項5】 カラー陰極線管においてそのパネルの内面の蛍光面上に形成された導電反射膜の上に設けられる熱吸収膜用の塗料であって、

黑色顔料と、 $\text{Si}(\text{OR}1)_n\text{R}2_m$ （ただし、 $n+m=4$ 、 $n=1\sim4$ 、 $m=0\sim3$ 、 $\text{R}1$ 、 $\text{R}2$ はアルキル基又はアルケニル基又はアリール基）で示され、かつ $\text{R}2$ の炭素数が1から10までの範囲にある化合物あるいはその加水分解物とを含有してなることを特徴とする熱吸収膜用塗料。

【請求項6】 前記 $\text{Si}(\text{OR}1)_n\text{R}2_m$ で示される化合物は、その $\text{R}2$ が、メチル基、フェニル基、ビニル基、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピル基のいずれかからなることを特徴とする請求項5記載の熱吸収膜用塗料。

【請求項7】 前記 $\text{Si}(\text{OR}1)_n\text{R}2_m$ で示される化合物は、 $n=3$ 、 $m=1$ であることを特徴とする請求項5記載の熱吸収膜用塗料。

【請求項8】 カラー陰極線管においてそのパネルの内面の蛍光面上に形成された導電反射膜の上に設けられる熱吸収膜であって、

粒径が10nm以上、2000nm以下である黑色顔料と、 $\text{Si}(\text{OR}1)_n\text{R}2_m$ （ただし、 $n+m=4$ 、 $n=1\sim4$ 、 $m=0\sim3$ 、 $\text{R}1$ 、 $\text{R}2$ はアルキル基又はアルケニル基又はアリール基）で示される化合物あるいはその加水分解物とを含有してなる塗料が、塗布されて形成されたものであることを特徴とする熱吸収膜。

【請求項9】 前記黑色顔料が、グラファイト微粒子であることを特徴とする請求項8記載の熱吸収膜。

【請求項10】 前記黑色顔料が、 $\text{C}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ のうちの1つあるいは2つ以上の元素を含んでなることを特徴とする請求項8記載の熱吸収膜。

【請求項11】 前記黑色顔料が、マンガン化合物及び／又はクロム化合物を含有してなることを特徴とする請求項8記載の熱吸収膜。

【請求項12】 膜厚が20～2000nm、膜の明度（ $L^*$ 値）が90以下であることを特徴とする請求項8記載の熱吸収膜。

【請求項13】 カラー陰極線管においてそのパネルの内面の蛍光面上に形成された導電反射膜の上に設けられる熱吸収膜であって、

10 黑色顔料と、 $\text{Si}(\text{OR}1)_n\text{R}2_m$ （ただし、 $n+m=4$ 、 $n=1\sim4$ 、 $m=0\sim3$ 、 $\text{R}1$ 、 $\text{R}2$ はアルキル基又はアルケニル基又はアリール基）で示され、かつ $\text{R}2$ の炭素数が1から10までの範囲にある化合物あるいはその加水分解物とを含有してなる塗料が、塗布されて形成されたものであることを特徴とする熱吸収膜。

【請求項14】 前記 $\text{Si}(\text{OR}1)_n\text{R}2_m$ で示される化合物は、その $\text{R}2$ が、メチル基、フェニル基、ビニル基、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピル基のいずれかからなることを特徴とする請求項13記載の熱吸収膜。

20 【請求項15】 前記 $\text{Si}(\text{OR}1)_n\text{R}2_m$ で示される化合物は、 $n=3$ 、 $m=1$ であることを特徴とする請求項13記載の熱吸収膜。

【請求項16】 膜厚が20～2000nm、膜の明度（ $L^*$ 値）が90以下であることを特徴とする請求項13記載の熱吸収膜。

【請求項17】 パネル内面に蛍光面が形成され、かつ該パネル内面に蛍光面を覆った状態で導電反射膜が蒸着され、この導電反射膜上にこれより赤外線反射率の低い熱吸収膜が設けられてなるカラー陰極線管において、

30 前記熱吸収膜は、粒径が10nm以上、2000nm以下である黑色顔料と、 $\text{Si}(\text{OR}1)_n\text{R}2_m$ （ただし、 $n+m=4$ 、 $n=1\sim4$ 、 $m=0\sim3$ 、 $\text{R}1$ 、 $\text{R}2$ はアルキル基又はアルケニル基又はアリール基）で示される化合物あるいはその加水分解物とを含有してなる塗料が、前記導電反射膜上に塗布されて形成されたものであることを特徴とするカラー陰極線管。

【請求項18】 前記黑色顔料が、グラファイト微粒子であることを特徴とする請求項17記載のカラー陰極線管。

40 【請求項19】 前記黑色顔料が、 $\text{C}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ のうちの1つあるいは2つ以上の元素を含んでなることを特徴とする請求項17記載のカラー陰極線管。

【請求項20】 前記黑色顔料が、マンガン化合物及び／又はクロム化合物を含有してなることを特徴とする請求項17記載のカラー陰極線管。

【請求項21】 膜厚が20～2000nm、膜の明度（ $L^*$ 値）が90以下であることを特徴とする請求項17記載のカラー陰極線管。

50 【請求項22】 パネル内面に蛍光面が形成され、かつ

該パネル内面に蛍光面を覆った状態で導電反射膜が蒸着され、この導電反射膜上にこれより赤外線反射率の低い熱吸収膜が設けられてなるカラー陰極線管において、前記熱吸収膜は、黒色顔料と、 $\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_2\text{m}$  (ただし、 $n+m=4$ 、 $n=1\sim 4$ 、 $m=0\sim 3$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ はアルキル基又はアルケニル基又はアリール基)で示され、かつ $\text{R}_2$ の炭素数が1から10までの範囲にある化合物あるいはその加水分解物とを含有してなる塗料が、前記導電反射膜上に塗布されて形成されたものであることを特徴とするカラー陰極線管。

【請求項 23】 前記 $\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_2\text{m}$ で示される化合物は、その $\text{R}_2$ が、メチル基、フェニル基、ビニル基、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピル基のいずれかからなることを特徴とする請求項 22 記載のカラー陰極線管。

【請求項 24】 前記 $\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_2\text{m}$ で示される化合物は、 $n=3$ 、 $m=1$ であることを特徴とする請求項 22 記載のカラー陰極線管。

【請求項 25】 膜厚が $20\sim 2000\text{nm}$ 、膜の明度( $L^*$ 値)が90以下であることを特徴とする請求項 22 記載のカラー陰極線管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カラー陰極線管においてそのパネル内面の蛍光面上に形成された導電反射膜の上に設けられる熱吸収膜用の塗料と、この塗料から得られる熱吸収膜、およびこの熱吸収膜を備えたカラー陰極線管に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、カラー陰極線管として、例えば図2に示すパネル構造のものが知られている。図2において符号21はカラー陰極線管の透明パネルであり、この透明パネル21には、その内面に赤・緑・青の各色の蛍光体ストライプとそれらの間を埋めるカーボンストライプとからなる蛍光面22が形成されている。この蛍光面22は、その各色の蛍光体ストライプに電子銃から発せられた電子ビームが、色選別電極(図示せず)を介して選択的にランディングし、水平・垂直に走査されることにより、カラー画像を表示するようになっている。なお、色選別電極としては、多数のスリットを所定の間隔で形成したアパチャグリル、あるいは多数の透孔を所定の配列で形成したシャドウマスクが用いられている。

【0003】 また、この蛍光面22上には、蛍光体ストライプによって形成された表面の凹凸を平滑にするため、有機中間膜(図示せず)が形成されており、この有機中間膜上には、前記蛍光面22を覆いさらに該蛍光面22の外周部をも覆った状態でメタルバックと称されるアルミニウム製の導電反射膜23が形成されている。この導電反射膜23は、光反射率及び電子透過率が高いアルミニウムによって形成されているため、該蛍光面22が発光した際、電子銃(図示せず)側へ向かって発せら

れる光を透明パネル21側に反射して表示輝度を高め、かつ、蛍光面22の電位を安定させるように機能している。

【0004】 ところで、アパチャグリルやシャドウマスクからなる色選別電極にあっては、電子ビームが照射されるとその温度が上昇し熱膨張を起こす。また、導電反射膜23を形成するアルミニウムは熱に対する反射率も高いため、この導電反射膜23が露出していると、電子ビームが衝突したことで加熱された色選別電極からの放射熱が、導電反射膜23で反射されて再度色選別電極に放射され、これにより色選別電極はさらに加熱されて熱膨張を起こす。

【0005】 このようにして色選別電極が加熱され熱膨張すると、アパチャグリルのスリットあるいはシャドウマスクの透孔が位置ずれすることにより、これらからなる色選別電極と蛍光面22における蛍光体ストライプとの対応関係が変動してしまい、電子ビームが蛍光面22にミスランディングして色ズレや輝度、色純度の低下が引き起こされてしまう。

【0006】 そこで、従来では、導電反射膜23上に熱吸収膜24を形成することにより、色選別電極から放射された熱をこの熱吸収膜24で吸収し、導電反射膜23から色選別電極への熱の反射及び放射を抑制して色選別電極の熱膨張を抑える、といった手法が一部に採用されている。

【0007】 このような熱吸収膜24の例として、特公昭62-47341号公報に記載されたカラー陰極線管では、 $0.2\sim 0.3\text{Torr}$ 程度の真空中におけるアルミニウムの蒸着により、黒色アルミニウム膜からなる熱吸収膜24を形成している。

【0008】 また、特開昭51-52782号公報に記載されたブラウン管では、アルコール類を主とする溶媒にカーボンを溶かした溶液をスプレーし、熱吸収膜24となるカーボン膜を導電反射膜23上に形成している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、前記のカラー陰極線管の例では、熱吸収膜24の形成を $0.2\sim 0.3\text{Torr}$ という低真空下での蒸着で行うため、蒸着装置内が汚染され易く、また所望の真空度を得ることが困難であり、したがって熱吸収膜24の膜厚およびその熱吸収効果が不安定になる。

【0010】 このため、導電反射膜23から色選別電極への熱の反射および放射を有効に抑制することができず、したがって蛍光面22への電子ビームのミスランディングを確実に防止することが難しく、色ズレを十分に少なくしたカラー陰極線管の製造が困難であった。また、熱吸収膜24の膜厚のばらつきにより、散乱電子に起因する色純度のばらつきも引き起こされていた。

【0011】 また、前記のブラウン管の例では、熱吸収膜24としてのカーボン膜と導電反射膜との結着性が弱

く、外部からの振動によりカーボン膜の脱落が容易に起こってしまうことから、色ズレに対して高い信頼性を得ることが困難であった。

【0012】さらに、一般に熱吸収膜24としては、これの下に位置するアルミニウム製導電反射膜23との熱膨張係数が大きく異なったり、導電反射膜23に形成された有機中間膜の蒸発孔を塞いでしまうと、熱処理工程で膜にクラックが入ったり、導電反射膜23が浮くという不都合が生じる。

【0013】本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、導電反射膜との良好な結着性を有し、これにより色ズレや色純度のばらつきを抑えさらにクラックや被塗布面からの浮きを防止した熱吸収膜を形成するための塗料と、この塗料から得られる熱吸収膜、およびこの熱吸収膜を備えたカラー陰極線管とを提供することにある。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明における請求項1記載の熱吸収膜用塗料では、カラー陰極線管においてそのパネルの内面の蛍光面上に形成された導電反射膜の上に設けられる熱吸収膜用の塗料において、粒径が10nm以上、2000nm以下である黒色顔料と、 $\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_2\text{m}$ （ただし、 $n+m=4$ 、 $n=1\sim4$ 、 $m=0\sim3$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ はアルキル基又はアルケニル基又はアリール基）で示される化合物あるいはその加水分解物とを含有してなることを前記課題の解決手段とした。また、請求項5記載の熱吸収膜用塗料では、黒色顔料と、 $\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_2\text{m}$ （ただし、 $n+m=4$ 、 $n=1\sim4$ 、 $m=0\sim3$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ はアルキル基又はアルケニル基又はアリール基）で示され、かつ $\text{R}_2$ の炭素数が1から10までの範囲にある化合物あるいはその加水分解物とを含有してなることを前記課題の解決手段とした。

【0015】本発明における請求項8記載の熱吸収膜では、前記の請求項1記載の熱吸収膜用塗料からなることを前記課題の解決手段とした。また、請求項13記載の熱吸収膜では、前記の請求項5記載の熱吸収膜用塗料からなることを前記課題の解決手段とした。

【0016】本発明における請求項17記載の熱吸収膜では、前記の請求項8記載の熱吸収膜を有してなることを前記課題の解決手段とした。また、請求項22記載の熱吸収膜では、前記の請求項13記載の熱吸収膜を有してなることを前記課題の解決手段とした。

【0017】前記熱吸収膜用塗料によれば、この塗料が導電反射膜上に塗布され乾燥されると、 $\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_2\text{m}$ で示される化合物あるいはその加水分解物が例えば $\text{SiO}_2$ となって結着剤（バインダー）として機能するようになり、その結果黒色顔料が導電反射膜と強固に結着するようになる。

【0018】ここで、カラー陰極線管の製造工程では温

度が350℃以上、500℃以下の熱処理工程があるため、この熱吸収膜用塗料から得られる熱吸収膜については、前記熱処理工程の前後において色彩変化がないことが要求される。したがって、前記黒色顔料としては、500℃で退色せず、しかも電子線透過性に優れているものが用いられ、特にグラファイト微粒子が、耐熱性に優れ、黒色度が高く、電子透過性も高いことから好適に用いられる。また、これ以外にも、例えばC、Mn、Fe、Ni、Zn、Cr、Cu、Coのうちの少なくとも一種類の元素を含んでなる材料、すなわち各元素の単体や酸化物（例えばCo-Fe-Cr系複合酸化物）、有機物等の材料が用いられる。

【0019】また、このような黒色顔料の粒径については、10nm以上で、かつ2000nm以下、好ましくは100nm以下とされる。10nm未満では、塗料中への分散性が著しく低下して均一な塗料分散液が得難くなり、2000nmを越えると粒子自体の隠蔽力が弱くなり、十分な着色力、つまり熱吸収効果が得られなくなるからである。また、100nm以下とすれば、得られる熱吸収膜の均質化が容易になる。

【0020】本発明の熱吸収膜用塗料には、黒色顔料の他に、この黒色顔料の効果を損なわない範囲で他の有色顔料を含有させることもでき、このように黒色顔料と有色顔料とを併用することにより、熱吸収能をさらに向上させることができる。有色顔料としては、特に限定されることなく種々のものが用いられる。また、マンガン化合物やクロム化合物、具体的には硝酸マンガンや塩化マンガン、硝酸クロム、塩化クロム等の金属化合物も、カラー陰極線管製造の際の熱処理工程において熱分解して着色することから、好適に用いられる。なお、これらの金属化合物については、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

【0021】また、黒色顔料、さらには有色顔料を分散させるための分散媒としては、アニオン、カチオン、ノニオン性の界面活性剤、またはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ブチラール樹脂、酢酸ビニル樹脂、アイオノマー樹脂、イソブチレン-無水マレイン酸共重合樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等のうち少なくとも一種類が、黒色顔料100重量部に対して0.1~100重量部程度用いられる。そして、これらの分散媒を用い、ホモジナイザー、サンドミル、ボールミル、超音波等を用いた公知の分散方法で処理することにより、黒色顔料、さらには有色顔料の分散液が得られる。

【0022】本発明の塗料において結着剤（バインダー）となる、 $\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_2\text{m}$ （ただし、 $n+m=4$ 、 $n=1\sim4$ 、 $m=0\sim3$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ はアルキル基又はアルケニル基又はアリール基）で示される化合物としては、特に、その $\text{R}_2$ 基の炭素数が1から10までの範囲にあるのが望ましく、具体的には $\text{R}_2$ 基がメチル

基、フェニル基、ビニル基、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピル基、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル基のいずれかからなっているのが好ましい。

【0023】また、一般式  $\text{Si}(\text{OR}1)_n\text{R}2_m$  で表される化合物として具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ (アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0024】これらの  $\text{Si}(\text{OR}1)_n\text{R}2_m$  については、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。特に、一般式  $\text{Si}(\text{OR}1)_n\text{R}2_m$  において、 $n=3$ 、 $m=1$  であり、かつ  $\text{R}2$  の炭素数が1~10である3官能シリケートを用いるのが好ましく、具体的には、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等を用いるのが好ましい。

【0025】この  $\text{Si}(\text{OR}1)_n\text{R}2_m$  の加水分解縮重合には、触媒として、塩酸、硝酸、リン酸、ホウ酸等の無機酸、蟻酸、酢酸、マレイン酸、フマル酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、酒石酸、ゴハク酸等の有機酸、アンモニア、トリメチルアンモニウム等のアルカリが用いられ、特に硝酸が好適に用いられる。また、この  $\text{Si}(\text{OR}1)_n\text{R}2_m$  の加水分解縮重合に用いられる水の量については、 $\text{Si}(\text{OR}1)_n\text{R}2_m$  1モルに対して、0.1~100モルの範囲とするのが好ましい。

【0026】また、このような  $\text{Si}(\text{OR}1)_n\text{R}2_m$  の加水分解縮重合物、および前記黒色顔料を分散してなる分散液を共に分散させあるいは溶解させる溶媒としては、アルコール類、グリコール誘導体、エステル類、ケトン類、エーテル類などが用いられる。これらについても、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

【0027】ここで、前記アルコール類としては、メタノール、エタノール、 $n$ -プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、 $n$ -ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、オクタノール、ジアセトンアルコール等が用いられる。

【0028】前記グリコール誘導体としては、エチレン

グリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコール $n$ -プロピルエーテル、プロピレングリコール $n$ -プロピルエーテル、エチレングリコール $n$ -ブチルエーテル、プロピレングリコール $n$ -ブチルエーテル等が用いられる。

【0029】エステル類としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等が用いられる。ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン等が用いられる。エーテル類としては、エチルエーテル、ブチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジオキサン等が用いられる。

【0030】前記  $\text{Si}(\text{OR}1)_n\text{R}2_m$  の加水分解縮重合物、および前記黒色顔料分散液、溶媒、および必要に応じて有色顔料の分散液、金属塩を混合することにより、本発明の熱吸収膜用塗料が得られる。

【0031】このような構成からなる熱吸収膜用塗料において、塗料全体における  $\text{Si}(\text{OR}1)_n\text{R}2_m$  の加水分解縮重合物、黒色顔料（あるいは黒色顔料と有色顔料、金属塩との混合物）の重量比については、「 $\text{Si}(\text{OR}1)_n\text{R}2_m$  の加水分解縮重合物+黒色顔料（あるいは黒色顔料と有色顔料、金属塩との混合物）/塗料」=0.2~3.0重量%とし、「黒色顔料（あるいは黒色顔料と有色顔料、金属塩との混合物）/ $\text{Si}(\text{OR}1)_n\text{R}2_m$  の加水分解縮重合物+黒色顔料（あるいは黒色顔料と有色顔料、金属塩との混合物）」=20~95重量%とするのが、得られる熱吸収膜に密着性、信頼性、熱吸収性、成膜性をバランスよく発揮させることができ好ましい。

【0032】なお、この熱吸収膜用塗料に黒色顔料と有色顔料、金属塩を入れすぎると、膜強度、密着性が低下し、信頼性が著しく低下するおそれがあり、逆に、黒色顔料（あるいは黒色顔料と有色顔料、金属塩との混合物）が少なすぎると、膜が十分に着色せず、熱吸収性能を十分発揮できなくなるおそれがある。

【0033】熱吸収膜用塗料の塗布方法としては、スピンコート法、スプレー法、ディップ法、はけぬり等が採用される。なお、カラー陰極線管内面の導電反射膜上に塗布する場合、得られる膜の厚さを均一にするためにはスプレー法が好適とされる。このような熱吸収膜用塗料から得られる熱吸収膜、すなわち本発明の熱吸収膜としては、その厚さを、20~2000nmとするのが好ましい。なぜなら、膜厚が20nm未満では、熱吸収効果と密着性・信頼性とをバランスよく発揮することが難しく、また膜厚が2000nmを越えると、電子透過性が低下し、カラー陰極線管の輝度低下を引き起こすおそれがあるからである。

【0034】熱吸収膜の明度(L\*値)については、Lスター値(L\*値)が90以下であることが望ましい。なぜなら、明度(L\*値)が90以上では、熱吸収膜の熱吸収効果がほとんど得られないからである。なお、このような熱吸収膜の明度(L\*値)は、例えばミノルタ社製「色彩色差計(CR-300)」によりその色彩を測定することによって求められる。

【0035】また、この熱吸収膜は、例えば図1に示すようなカラー陰極線管に形成されて用いられる。そして、この熱吸収膜が形成されてなるカラー陰極線管1は、本発明のカラー陰極線管となる。すなわち、このカラー陰極線管1は、全体として略フラスコ状を呈するとともに内部を真空状態としたバルブ2内に、電子銃3と、複数列のストライプ状のスリットを有した色選別電極4とを備えて構成されたものである。なお、この例では、色選別電極4としてアパチャーグリル方式のものを採用している。

【0036】バルブ2は、電子銃3が配設されるネック部6と、このネック部6から張り出して形成されるファンネル部7と、主にスクリーン面を形成するフェース部8、およびこのフェース部8の周囲から立ち上がって形成されるスカート部9からなるパネル部10とによって構成されている。

【0037】前記色選別電極4は、パネル部10の内部に配設されたものとなっている。そして、このように色選別電極4がパネル部10内に配設された後に、パネル部10とファンネル部7が溶着接合されてシール部12が形成されることにより、バルブ2が組み立てられるようになっている。

【0038】フェース部8を形成するガラス面の内面には、蛍光面11が形成されている。この蛍光面11は、赤、緑、青の蛍光体が縦方向にストライプ状に焼き付けられて蛍光体ストライプが形成され、これら蛍光体ストライプが横方向に規則的に配列されたことによってなるものである。なお、これら蛍光体ストライプの間にはカーボンストライプが配設されており、これによって蛍光面11のコントラスト比の改善がなされている。

【0039】また、この蛍光体面11上には、蛍光体ストライプによって形成された表面の凹凸を平滑にするため、有機中間膜(図示せず)が形成されており、この有機中間膜上には、図2に示したのと同様に、アルミニウムの加熱蒸着によって導電反射膜(図1に示さず)が形成されている。そして、この導電反射膜上には、図2に示したのと同様に、前述した本発明の熱吸収膜用塗料からなる熱吸収膜(図1に示さず)が形成されている。

【0040】このような構成のカラー陰極線管1にあっては、その熱吸収膜が前述した本発明の熱吸収膜用塗料からなることにより、350℃以上、500℃以下の温度範囲内で耐熱性を有するものとなる。したがって、その組立工程前に熱吸収膜をパネル部10の導電反射膜上

に形成しておいても、その後の組立工程における熱処理工程でこれが退色することなく、所望の機能を十分に発揮するものとなる。

【0041】また、Si(OR)1nR2mで表される化合物中のR2基が、その炭素数が1~10の範囲にあるとこれが適度な伸縮性を有するようになるため、この熱吸収膜も伸縮性を発現するものとなり、クラックや導電反射膜からの浮きが防止されたものとなる。また、このカラー陰極線管1にあっては、その製造時において、蛍光面と導電反射膜との間に設けられた有機中間膜中の成分が熱処理工程で気化した際に、熱吸収膜中の炭素数が1~10であるR2基が蒸発孔として機能するため、この熱吸収膜はクラックや導電反射膜からの浮きがさらに防止されたものとなる。

【0042】また、熱吸収膜用塗料中のSi(OR)1nR2mで表される化合物として3官能シリケートを用いれば、より優れた結着性を有する熱吸収膜となり、したがってこの熱吸収膜は、その黒色顔料が脱落することなく、アルミニウム蒸着膜からなる導電反射膜に十分に密着した良好な膜となる。なお、このような熱吸収膜としては、これの上に酸化ケイ素を含有してなる膜を形成し、積層膜として用いるようにしてもよく、その場合に、酸化ケイ素を含有してなる膜によって熱吸収膜は導電反射膜上にさらに強固に結着するものとなる。

#### 【0043】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。

【熱吸収膜用塗料の作製】まず、本発明の熱吸収膜用塗料の一例を以下のようにして作製した。30gのグラファイト微粒子(粒子径20nm)と、10.5gの高分子分散剤と、150gのガラスビーズと、259.5gのNPA(n-プロパノール)とを混合し、続いてこの混合物をサンドミルで2500回転、4時間分散させ、その後、ガラスビーズを分離して黒色顔料の均一な分散液(a)を得た。また、これとは別に、14gのフェニルトリメトキシシランと、69gのエチルアルコールと、0.4gの1N硝酸と、16.6gの純水とを混合し、さらにこの混合物を60℃で1時間熟成し、均一な溶液(b)を得た。その後、前記分散液(a)を13.2g、前記溶液(b)を11.3g、エチルアルコールを75.5g配合してこれらを混合し、黒色顔料を含有する熱吸収膜用塗料(A)を得た。

#### 【0044】【熱吸収膜の形成】

〔実施例1〕次に、前記の熱吸収膜用塗料(A)を基に、以下のようにして実施例1となる熱吸収膜を形成した。透明ガラス基板の一方の面にアルミニウムを蒸着してアルミニウム膜を形成し、続いてこのアルミニウム膜面を25℃に調製した。次いで、この面に前記熱吸収膜用塗料(A)をスプレー法によって塗布し、さらにこれを温度450℃で30分間加熱処理し、厚さ0.2μmの熱吸収膜を形成した。得られた熱吸収膜について、色

彩 (L\*値)、熱吸収性能としての赤外反射率、全光線透過率、膜厚、密着性、クラック、浮きについて調べ、その結果を以下の表に記す。

【0045】なお、これらの熱吸収膜の特性については、以下に示すようにして測定した。

・色彩 (L\*値)

ミノルタ社製「色彩色差計 (CR-300)」を用いて測定した。

・赤外反射率

日本分光社製「FT-IR300E」を用いて、波長 2000 cm<sup>-1</sup> における反射率を測定した。

・全光線透過率

東京電色社製「ヘーズメータ (Model Tc-H III DP)」を用いて測定した。

・膜厚

日本真空技術社製「Dektak 3ST」を用いて測定した。

・密着性

住友スリーエム社製「Scotch 810」を熱吸収膜に接着させた後、一気に剥がし、膜表面の損傷の発生を目視観察し、評価した。

・クラック、浮き

加熱処理後の膜を目視観察し、評価した。

【0046】(実施例2) 実施例1と同様な操作を行い、実施例2となる熱吸収膜を形成した。ただし、前記の熱吸収膜用塗料 (A) に代え、前記分散液 (a) を 1.5 g、前記溶液 (b) を 8.3 g、n-プロピルアルコールを 76.7 g 配合し、これらを混合することによって形成した熱吸収膜用塗料を用いた。得られた熱吸収膜について、実施例1と同様にして調べ、その結果を以下の表に記す。

【0047】(実施例3) 実施例1と同様な操作を行い、実施例3となる熱吸収膜を形成した。ただし、前記の熱吸収膜用塗料 (A) に代え、黒色顔料として、グラファイト微粒子 15 g の他に Co-Fe-Cr 系の複合酸化物 (粒子径 0.04 μm) 10 g を加えることにより形成した熱吸収膜用塗料を用いた。得られた熱吸収膜について、実施例1と同様にして調べ、その結果を以下の表に記す。

【0048】(実施例4) 実施例1と同様な操作を行い、実施例4となる熱吸収膜を形成した。ただし、前記の熱吸収膜用塗料 (A) に代え、黒色顔料として、グラファイト微粒子 15 g の他に Co-Fe-Cr の酸化物化合物 (粒子径 0.04 μm) 10 g を、また青色顔料として Co-Al の酸化物化合物 (粒子径 0.03 μm) 5 g を加えることにより形成した熱吸収膜用塗料を用いた。得られた熱吸収膜について、実施例1と同様にして調べ、その結果を以下の表に記す。

【0049】(実施例5) 実施例1と同様な操作を行い、実施例5となる熱吸収膜を形成した。ただし、前記の熱吸収膜用塗料 (A) に代え、黒色顔料として、グラ

ファイト微粒子 20 g の他に熱分解して酸化膜となる硝酸マンガ 5 g を加え、形成した熱吸収膜用塗料を用いた。得られた熱吸収膜について、実施例1と同様にして調べ、その結果を以下の表に記す。

【0050】(実施例6) 実施例1と同様な操作を行い、実施例6となる熱吸収膜を形成した。ただし、前記の熱吸収膜用塗料 (A) に代え、高分子分散剤をブチラール樹脂に代えることによって形成した熱吸収膜用塗料を用いた。得られた熱吸収膜について、実施例1と同様にして調べ、その結果を以下の表に記す。

【0051】(実施例7) 実施例1と同様な操作を行い、実施例7となる熱吸収膜を形成した。ただし、前記の熱吸収膜用塗料 (A) に代え、フェニルトリメトキシシランをメチルトリメトキシシランに代えることによって形成した熱吸収膜用塗料を用いた。得られた熱吸収膜について、実施例1と同様にして調べ、その結果を以下の表に記す。

【0052】(実施例8) 実施例1と同様な操作を行い、実施例8となる熱吸収膜を形成した。ただし、前記の熱吸収膜用塗料 (A) に代え、フェニルトリメトキシシランをビニルトリエトキシシランに代えることによって形成した熱吸収膜用塗料を用いた。得られた熱吸収膜について、実施例1と同様にして調べ、その結果を以下の表に記す。

【0053】(実施例9) 実施例1と同様な操作を行い、実施例9となる熱吸収膜を形成した。ただし、前記の熱吸収膜用塗料 (A) に代え、フェニルトリメトキシシランをγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランに代えて形成した熱吸収膜用塗料を用いた。得られた熱吸収膜について、実施例1と同様にして調べ、その結果を以下の表に記す。

【0054】(実施例10) 実施例1と同様な操作を行い、実施例10となる熱吸収膜を形成した。ただし、前記の熱吸収膜用塗料 (A) に代え、フェニルトリメトキシシランをγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランに代えて形成した熱吸収膜用塗料を用いた。得られた熱吸収膜について、実施例1と同様にして調べ、その結果を以下の表に記す。

【0055】(実施例11) 実施例1と同様な操作を行い、実施例11となる熱吸収膜を形成した。ただし、前記の熱吸収膜用塗料 (A) に代え、フェニルトリメトキシシラン 10 g の他に、ビニルトリメトキシシラン 5 g を加えることによって形成した熱吸収膜用塗料を用いた。得られた熱吸収膜について、実施例1と同様にして調べ、その結果を以下の表に記す。

【0056】(実施例12) 実施例1と同様な操作を行い、実施例12となる熱吸収膜を形成した。ただし、前記の熱吸収膜用塗料 (A) に代え、フェニルトリメトキシシランをビニルトリメトキシシラン 13 g、テトラメトキシシラン 2 g に代えて形成した熱吸収膜用塗料を用

いた。得られた熱吸収膜について、実施例1と同様にして調べ、その結果を以下の表に記す。

【0057】（実施例13）実施例1と同様な操作を行い、実施例13となる熱吸収膜を形成した。ただし、前記の熱吸収膜用塗料（A）に代え、フェニルトリメトキシシランをテトラエトキシシランに代えて形成した熱吸収膜用塗料を用いた。得られた熱吸収膜について、実施例1と同様にして調べ、その結果を以下の表に記す。

【0058】（比較例1）実施例1と同様な操作を行い、比較例1となる熱吸収膜を形成した。ただし、前記の熱吸収膜用塗料（A）に代え、グラファイト微粒子を粒子径が $25\mu\text{m}$ のカーボンブラックに代えて形成した\*

\*熱吸収膜用塗料を用いた。得られた熱吸収膜について、実施例1と同様にして調べ、その結果を以下の表に記す。

【0059】（比較例2）実施例1と同様な操作を行い、比較例2となる熱吸収膜を形成した。ただし、前記の溶液（b）を、94gのエチルアルコールと6gのポリビニルアルコールを混合した均一な溶液（c）に代えて熱吸収膜用塗料を形成した。得られた熱吸収膜について、実施例1と同様にして調べ、その結果を以下の表に記す。

【表1】

	膜の色彩 L*	赤外反射率 (%)	全光線透過率 (%)	膜厚 (Å)	密着性	クラック	浮き
実施例1	42.42	64.0	39.1	2112	○	○	○
実施例2	30.95	60.5	26.7	2500	△	○	○
実施例3	33.80	56.7	30.9	2052	○	○	○
実施例4	45.15	69.4	50.2	1962	○	○	○
実施例5	33.99	58.2	28.6	2213	○	△	○
実施例6	33.41	60.7	29.9	2054	○	○	○
実施例7	33.72	59.6	29.1	2199	○	○	○
実施例8	43.69	65.2	43.4	2052	○	○	○
実施例9	33.93	57.4	29.7	2236	○	○	○
実施例10	38.63	63.9	40.9	2110	○	○	○
実施例11	33.79	56.7	30.8	2303	○	○	○
実施例12	45.30	69.1	50.0	1993	○	○	○
実施例13	37.11	62.3	40.2	2015	○	△	○
比較例1	79.68	100.8	102	1989	○	○	○
比較例2	39.56	64.2	42.9	855	×	×	×

【0060】表に示したように、実施例1～実施例13では、いずれの特性についてもほぼ満足できる結果が得られた。これに対して、比較例1では赤外反射率が高く、したがって熱吸収性が低いことが分かった。また、比較例2では、膜の密着性が悪く、クラックや浮きも発生することが分かった。

#### 【0061】

【発明の効果】以上説明したように本発明の熱吸収膜用塗料は、導電反射膜上に塗布され乾燥されると、 $\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_2\text{m}$ で示される化合物あるいはその加水分解物が例えば $\text{SiO}_2$ となって結着剤（バインダー）として機能するようになり、その結果黒色顔料が導電反射膜と強固に結着するようになる。

【0062】本発明の熱吸収膜は、前記塗料によって形成されたものであるから、導電反射膜と良好に結着性するとともに、導電反射膜から色選別電極への熱の反射や放射を抑制することができ、したがって色選別電極の熱変形に起因してカラー陰極線管による表示に色ズレや色純度のばらつきが生じるのを確実に抑えることができる。

【0063】また、導電反射膜との結着性が良好になることにより、膜厚さや品質にばらつきが少なくなり、高い信頼性が得られる。また、 $\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_2\text{m}$ で

表される化合物中のR2基を、その炭素数を1～10の範囲にすれば、これが適度な伸縮性を有するようになるため、この熱吸収膜が伸縮性を発現するものとなり、クラックや導電反射膜からの浮きを防止することができる。

【0064】本発明のカラー陰極線管は、前記熱吸収膜を備えたものであるから、この熱吸収膜が $350^\circ\text{C}$ 以上、 $500^\circ\text{C}$ 以下の温度範囲内で耐熱性を有することにより、その組立工程前に該熱吸収膜をパネルの導電反射膜上に形成しておいても、その後の組立工程における熱処理工程でこれが退色することなく、所望の機能を十分に発揮するものとなる。また、色選別電極の熱変形により蛍光面への電子ビームのミスランディングが起り、表示に色ズレや色純度のばらつきが生じるのを確実に抑えることができ、したがって色ズレの少ない高品質のカラー陰極線管となる。

#### 【図面の簡単な説明】

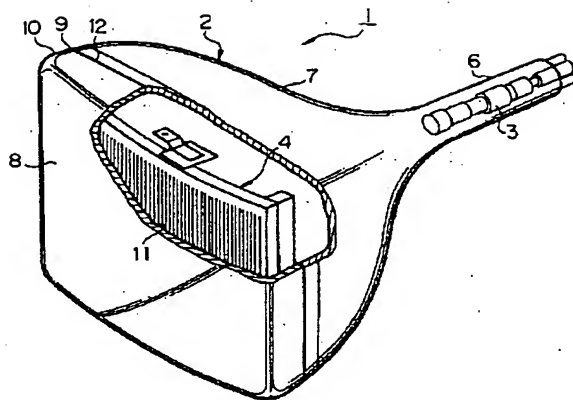
【図1】本発明のカラー陰極線管の概略構成を示す斜視図である。

【図2】本発明に係るパネルの断面図である。

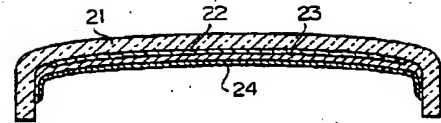
#### 【符号の説明】

1…カラー陰極線管、10…パネル部、11…蛍光面

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 ▲吉▼田 昭彦  
愛知県稲沢市大矢町茨島30番地 ソニー稲  
沢株式会社内
- (72)発明者 茨木 紀美代  
愛知県稲沢市大矢町茨島30番地 ソニー稲  
沢株式会社内
- (72)発明者 木股 仁司  
東京都千代田区神田美土代町1番地 住友  
大阪セメント株式会社内
- (72)発明者 目次 康格  
東京都千代田区神田美土代町1番地 住友  
大阪セメント株式会社内

- (72)発明者 安部 俊一  
東京都千代田区神田美土代町1番地 住友  
大阪セメント株式会社内
- (72)発明者 若林 淳美  
東京都千代田区神田美土代町1番地 住友  
大阪セメント株式会社内
- Fターム(参考) 4J038 DL051 HA036 HA066 HA166  
HA246 JC32 KA06 KA08  
NA19 PB09 PC03  
5C028 CC05  
5C036 BB07